

Addition crosslinkable polyether composition for taking dental impressions

Patent Number: DE19719438
Publication date: 1997-11-13
Inventor(s): WANEK ERICH DR (DE); ZECH JOACHIM DR (DE)
Applicant(s): THERA GES FUER PATENTE (DE)
Requested Patent: ☐ DE19719438
Application Number: DE19971019438 19970507
Priority Number(s): DE19971019438 19970507; DE19961018719 19960509
IPC Classification: C08L83/05; C08L83/07; C08L71/00; A61K6/10
EC Classification: C08L71/02, A61K6/10B, C08G65/336
Equivalents:

Abstract

Addition crosslinkable polyether impression taking composition comprises (a) at least one polyether with at least two optionally substituted vinyl and/or allyl end groups, (b) a Si-H component, (c) at least one platinum catalyst, (d) optionally other conventional additives and (e) an organopolysiloxane with at least two alkenyl groups.

Data supplied from the esp@cenet database - l2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 197 19 438 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 83/05
C 08 L 83/07
C 08 L 71/00
A 61 K 6/10

⑳ Aktenzeichen: 197 19 438.9
㉔ Anmeldetag: 7. 5. 97
㉕ Offenlegungstag: 13. 11. 97

DE 197 19 438 A 1

⑥6 Innere Priorität:

196 18 719.2 09.05.96

⑦1 Anmelder:

THERA Patent GmbH & Co. KG Gesellschaft für
industrielle Schutzrechte, 82229 Seefeld, DE

⑦4 Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

⑦2 Erfinder:

Zech, Joachim, Dr., 82229 Seefeld, DE; Wanek,
Erich, Dr., 86916 Kaufering, DE

⑤4 Additionsvernetzendes Polyether-Abformmaterial

⑤7 Es wird ein additionsvernetzendes Polyether-Abformmaterial beschrieben, das

- (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylengruppen aufweist,
- (b) eine SiH-Komponente,
- (c) mindestens einen Platinkatalysator,
- (d) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, und
- (e) ein Organopolysiloxan mit mindestens zwei Alkenylgruppen enthält.

Das Abformmaterial weist in mindestens zweiteiliger Darreichungsform, bei der die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt sind, eine besonders zufriedenstellende Lagerstabilität auf und besitzt im ausgehärteten Zustand gute mechanische Eigenschaften.

Beschreibung

Zur Herstellung von Zahnersatz im Dentallaboratorium ist ein Arbeitsmodell, welches die Zahn- und Kieferverhältnisse des Patienten so originalgetreu wie möglich wiedergibt, die wichtigste Voraussetzung. Hierzu wird zunächst vom Zahnarzt mittels sogenannter Abformmaterialien eine Negativform im Munde des Patienten hergestellt. Das anfänglich plastisch verformbare Abformmaterial wird dabei mit einem Abdrucklöffel in den Mund des Patienten eingeführt und erstarrt dort zu einem möglichst elastischen Material, das nach dem Herausnehmen die negative Form darstellt. Diese Abformung kann anschließend mit einem Modellmaterial ausgegossen werden und führt somit zum Arbeitsmodell.

Hochpräzise elastische Abformmaterialien, die sich durch hohe Abformgenauigkeit, hohe Formbeständigkeit und gute Detailwiedergabe auszeichnen, sind beispielsweise Materialien auf der Basis von Agar-Agar, Polysulfiden, Polyether oder die additionsvernetzenden Silikone. Bei den Polyethermaterialien werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert wie sie z. B. in den US-A-34 53 242 und 40 93 555 oder auch in der DE-A-43 06 997 beschrieben sind. Üblicherweise werden neben den aziridinhaltigen Verbindungen auch Füllstoffe, Farbstoffe und weitere Hilfsstoffe eingesetzt. Zur Initiierung der Polymerisationsreaktionen sind die aus der US-A-41 67 618 bekannten Sulfoniumsalze gut geeignet. Die Polyethermaterialien sind aufgrund ihres hydrophilen Verhaltens prädestiniert dazu, durch gutes Anfließverhalten auch im feuchten Mundmilieu die Zahnsituation im Mund so exakt wie möglich festzuhalten.

Bei den additionsvernetzenden Silikonabformmaterialien wird die Härtung durch Reaktion eines Polysiloxans mit Vinylendgruppen mit einem Polysiloxan mit SiH-Gruppen mittels bestimmter Platinkatalysatoren erreicht. Die so erhaltenen Abdrücke zeichnen sich durch sehr gute elastische Eigenschaften und hohe Lagerbeständigkeiten aus. Dagegen ist die Wiedergabegenauigkeit aufgrund des hydrophoben Charakters der Silikone nur als bedingt gut zu bezeichnen.

Zur Verbesserung des hydrophilen Verhaltens von Silikonabdruckmaterialien ist deswegen vorgeschlagen worden, den additionsvernetzenden Silikonabdruckmaterialien hydrophilisierende Zusätze hinzuzufügen. Diese Zusätze bewirken eine Verbesserung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf dem Abformmaterial. Die bessere Benetzbarkeit ist bei additionsvernetzenden Silikonabformmassen jedoch auch mit einer erhöhten Wasseraufnahme beim Kontakt mit feuchten Medien verbunden, was eine verschlechterte Dimensionsstabilität und verstärkte Wasserstoffentwicklung zur Folge haben kann. Zudem geht der Effekt der Verringerung des Kontaktwinkels bei hydrophilierten Silikonen im Zuge ein- oder mehrmaliger Desinfektion wieder verloren.

Eine Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften im Vergleich zu Silikonen bringen additionsvernetzende Polyetherabformmassen mit sich, die z. B. in der DE-A-37 41 575, DE-A-40 19 249, DE-A-40 10 281 sowie in der DE-A-38 38 587 beschrieben sind. Hierbei erfolgt eine Aushärtereaktion auf der Basis einer platinkatalysierten Additionsreaktion einer SiH-Komponente mit einem ungesättigten Polyether. Dieser ist im Gegensatz zu additionsvernetzenden Silikonen in der Regel die Hauptkomponente, welcher der Matrix eine hydrophile Charakteristik verleiht.

In der DE-A-37 41 575 sind härtbare Abformmaterialien beschrieben, die neben ungesättigten Polyethern mit endständigen Alkenylresten auch die Umsetzungsprodukte solcher substituierter Polyether mit Oligosiloxanen mit mindestens zwei SiH-Gruppen im Molekül sowie Platinkatalysatoren als Hauptbestandteile enthalten. Sie sollen als Zahnabdruckmaterial Verwendung finden und verfügen über gute elastische und stark hydrophile Eigenschaften.

Ähnliche Massen werden in der DE-A-40 19 249 beschrieben, wobei zur Verbesserung der Aushärtbarkeit unter feuchten Bedingungen ein Silikonöl mit einer Viskosität von unter 10000 mm²/sec und zur Verbesserung des Anpreßdrucks ein Polyvinylether zugesetzt werden.

Die Anmeldung DE-A-40 10 281 beschreibt Abdruckzusammensetzungen, enthaltend ein Polyetherpolymer mit wenigstens zwei Alkenylgruppen im Molekül, ein Polyorganowasserstoffsiloxan mit wenigstens drei SiH-Gruppen im Molekül, einen Platinkatalysator, anorganischen Füllstoff und ein Antioxidans. Um die Verträglichkeit und die Reaktivität des SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxans mit dem ungesättigten Polyetherpolymer zu verbessern, wird vorgeschlagen, entweder das Polyorganowasserstoffsiloxan mit Polyetherresten zu substituieren, oder an das alkenylgruppenhaltige Polyetherpolymer Vinylsiloxan- oder Vinylsilylendgruppen anzufügen.

In der DE-A-38 38 587 werden Abformmaterialien beschrieben, die aus mindestens einem Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylendgruppen aufweist, einer SiH-Komponente, mindestens einem Platinkatalysator und gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen bestehen, wobei die SiH-Komponente aus einer Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung mit mindestens einem aromatischen, ungesättigten, heterocyclischen oder cycloaliphatischen Ring und mindestens einer difunktionellen SiH-Verbindung zugänglich ist.

Für den Zahnarzt besteht die Notwendigkeit, eine Abformmasse in seiner Praxis zur Verfügung zu haben, die lagerfähig ist und deren Anwendbarkeit über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren gewährleistet ist. Eine Darreichungsform der oben beschriebenen Materialien in einer einkomponentigen Pasten-Formulierung ist daher nicht möglich, da im Zuge der Lagerung rasch eine Aushärtung der Paste erfolgen würde. Es ist daher notwendig, die reaktiven Bestandteile in der Formulierung — die SiH-haltige Komponente, das ungesättigte Polyetherpolymer und den Platinkatalysator — räumlich voneinander zu trennen. Hierbei können die SiH-Komponente und der für eine Aushärtung bei Raumtemperatur erforderliche Platinkatalysator nicht in einer Paste vereinigt werden, da es zur Zersetzung der SiH-Komponente kommt. Im Stand der Technik wird daher eine zweikomponentige Formulierung beschrieben, bei der ein Gemisch aus der SiH-haltigen Komponente und dem ungesättigten Polyether in einer Paste und der Platin-Katalysator zusammen mit dem ungesättigten Polyether in einer zweiten Paste enthalten sind. Unmittelbar vor der Anwendung in der Zahnarztpraxis werden beide Pasten miteinander vermischt und härten nach dem Einbringen in den Mund des Patienten aus.

Im Zuge einer Lagerung über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis Monaten zeigt sich jedoch das Problem, daß auch eine Katalysatorpaste, bei der der Platinkatalysator mit dem ungesättigten Polyether zusammen vorliegt, eine nicht befriedigende Lagerstabilität aufweist. Dies zeigt sich beispielsweise an einer kontinuierlichen Verlangsamung der Vulkanisationsreaktion nach dem Vermischen der beiden Pasten, die umso stärker zutage tritt, je länger die den Platinkatalysator enthaltende Paste gelagert wird, bis nach einiger Zeit keine Vulkanisation mehr möglich ist. Vermutlich ist dies auf eine langsam verlaufende Schädigung des empfindlichen Platinkatalysators in der Mischung mit dem Polyether zurückzuführen, insbesondere bei Verwendung von gebräuchlichen Platinkomplexen, wie z. B. Platin-Vinylsiloxankomplexen. In DE-A-40 10 281 wird daher ein Zusatz von Antioxidantien zur Erhöhung der Lagerstabilität vorgeschlagen. Jedoch wird auch dadurch nur eine nicht zufriedenstellende Langzeit-Lagerstabilität erreicht.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines elastischen additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterials, das in der Formulierung der Pasten lagerstabil ist und das auch in Form der ausgehärteten Abdrücke eine ausreichende Lagerstabilität und gute mechanische Eigenschaften besitzt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein additionsvernetzendes Polyether-Abformmaterial, das

- (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylengruppen aufweist,
- (b) eine SiH-Komponente,
- (c) mindestens einen Platinkatalysator, und gegebenenfalls
- (d) übliche Zusatzstoffe

enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß es zusätzlich

- (e) ein Organopolysiloxan mit mindestens zwei Alkenylgruppen aufweist.

Das erfindungsgemäße Abformmaterial hat den Vorteil, daß eine zweikomponentige Darreichungsform ermöglicht wird, in der der Platinkatalysator (c) zusammen mit der Komponente (e) als Pastengrundlage in einer sogenannten Katalysatorpaste eine ausgezeichnete Langzeit-Lagerstabilität aufweist, und in der eine Trennung des Polyethers (a) und des Platinkatalysators (c) erfolgen kann.

Die Verwendbarkeit von Organopolysiloxanen mit mindestens zwei Alkenylgruppen in den erfindungsgemäßen Abformmassen zur Herstellung formstabiler und elastischer Abdrücke ist überraschend. In der Literatur ist beschrieben, daß bei der Abbildung von SiH-haltigen Polysiloxanen mit alkenylgruppenhaltigen Polyethern in Gegenwart eines Platinkatalysators schaumgummiartige Produkte mit unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften entstehen (siehe Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, 1993, S. 2617). Die Ursache hierfür liegt in der generellen Unmischbarkeit der beiden Komponenten ineinander, was zu einer Separation und/oder unvollständigen Abbildung des Materials führt. In der DE-A-37 41 575 wird auf S. 4, Z. 9—22, beschrieben, daß bei der Verwendung von Zahnabformmassen mit einem Gehalt an einem Polyether mit Alkenylresten, einem Polyorganohydrogensiloxan mit einer H—Si-Gruppe und einem komplexen Platinkatalysator kein präziser Abdruck hergestellt werden kann. Die Ursache hierfür ist die schlechte Verträglichkeit zwischen dem Polyether und dem Polyorganosiloxan, die dazu führt, daß ein vollständig durchgehärteter Körper kaum erhalten werden kann. Man mußte daher befürchten, daß die Vereinigung einer hydrophilen Polyetherkomponente (a) und einer hydrophoben Organopolysiloxankomponente (e) ebenfalls zu Entmischungsproblemen bei der Aushärtungsreaktion führt und ein Einbau der Komponente (e) nicht erfolgt. Überraschenderweise entstehen jedoch bei der Aushärtung der erfindungsgemäßen Abformmassen präzise, elastische und formstabile Gummis mit guten mechanischen Eigenschaften, obwohl zwei völlig unverträgliche Komponenten miteinander vermischt werden, was der Lehre der zitierten Literatur widerspricht.

Es gab im Stand der Technik schon ähnliche Zusammensetzungen. So beschreiben die DE-A-40 19 249 und DE-A-40 10 281 die Möglichkeit eines Zusatzes von Silikonölen zu speziellen additionsvernetzenden Abformmassen mit einem Gehalt an ungesättigten Polyethern. In beiden Fällen diente das Silikonöl jedoch anderen Zwecken, nämlich einer Störung des Netzwerkes. Eine Anregung, durch einen gezielten Zusatz eines Organopolysiloxans mit mindestens zwei Alkenylgruppen Abformungen mit guten mechanischen Eigenschaften zu erhalten, die im Vergleich zur Verwendung von Silikonölen verbessert sind, läßt sich aus dem Stand der Technik nicht ableiten.

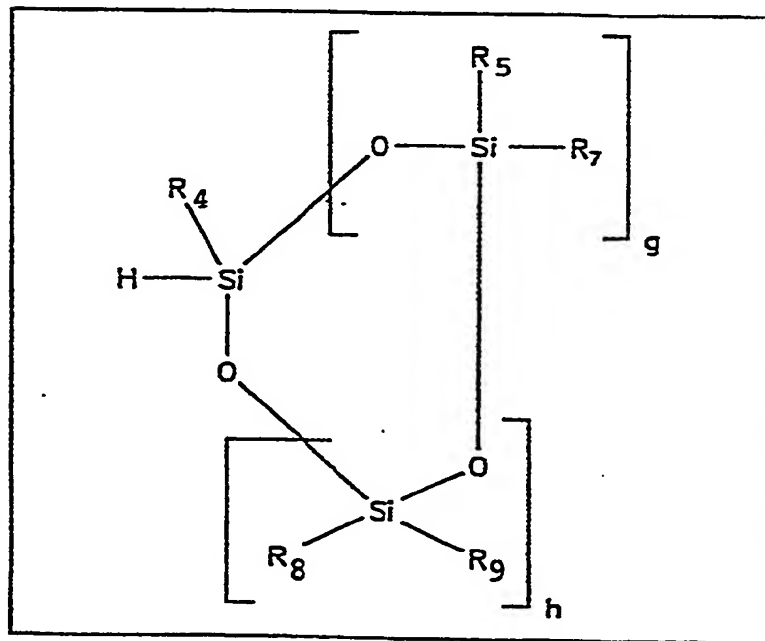
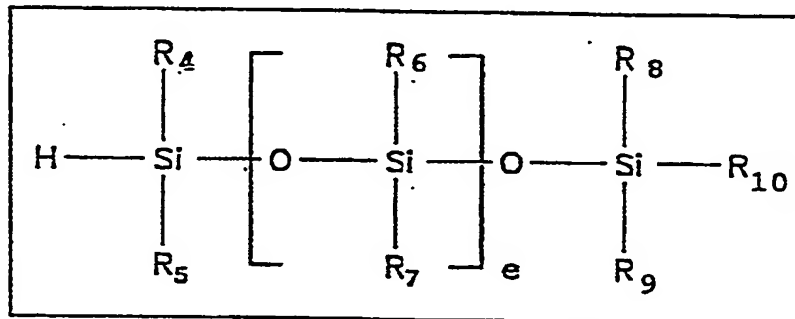
In der bevorzugten zweikomponentigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polyether-Abformmaterials befinden sich Komponente (a) und (b) in einer sogenannten Basispaste, wogegen sich Komponente (c) und (e) in der Katalysatorpaste befinden. Es ist aber auch denkbar, daß mindestens ein Teil der Komponente (e) in der Basispaste bzw. mindestens ein Teil der Komponente (a) in der Katalysatorpaste anwesend sind. Das erfindungsgemäße Abformmaterial kann aber auch so beschaffen sein, daß alle Komponenten (a), (b), (c), (e) räumlich getrennt vorliegen. Ferner sind auch alle dreikomponentigen Ausführungsformen denkbar, bei denen die Komponenten (b) und (c) räumlich getrennt vorliegen. Die gegebenenfalls vorhandenen üblichen Zusatzstoffe gemäß Komponente (d) können jeder beliebig in anderen Komponente zugeschlagen oder auf diese verteilt werden.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der oben genannten additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterialien zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken.

Als ungesättigte Polyether (a) können beispielsweise die Di- oder Polyallylether von Polyether-di- oder -polyolen eingesetzt werden. Als Polyethermittelstück können beispielsweise die Polymeren von Ethylen- und Propylenoxid, Copolymere aus Ethylen- und Propylenoxid sowie Copolymere aus Ethylenoxid und Tetrahydrofuran verwendet werden. Die hieraus erhaltenen Polyetherdiol können dann z. B. mit Allyl- oder auch Vinylchlorid in an sich bekannter Weise zu den ungesättigten Polyethern (a) umgestaltet werden. Die ungesättigten

Polyether haben vorzugsweise mittlere Molekulargewichte von 1.000—20.000, besonders bevorzugt von 1.500—10.000, ganz besonders bevorzugt von 2.000—7.000. Geeignete ungesättigte Polyether sind in der oben erwähnten DE-A-37 41 575 beschrieben, deren Offenbarung hier insoweit mitumfaßt sein soll.

Komponente (b) des erfindungsgemäßen Abformmaterials ist eine durch Siloxanrest substituierte Kohlenwasserstoff- bzw. Polyetherverbindung mit mindestens 2 SiH-Gruppen im Molekül. Die Struktur und Herstellungsweise dieser Verbindungen sind unter anderem in den DE-A-38 38 587, DE-A-37 41 575 und DE-A-40 19 242 beschrieben. Die Offenbarung dieser Druckschriften soll hier insoweit mitumfaßt sein. Bevorzugte Komponenten (b) sind die der DE-A-38 38 587 beschriebenen SiH-Komponenten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erhältlich sind durch Umsetzung einer mindestens bifunktionellen Allyl- oder Vinyl-Kohlenstoffverbindung, deren Kohlenwasserstoffrest ohne Berücksichtigung der Allyl- oder Vinylgruppen und gegebenenfalls vorhandener Alkylenethergruppen 6—30 C-Atome aufweist, und der mindestens einen aromatisch ungesättigten, heterocyclischen oder cycloaliphatischen Ring enthält, mit mindestens einem Mol pro Vinyl- oder Allylgruppe einer mindestens bifunktionellen SiH-Verbindung der Formeln I oder II



in welchen

e = 0—8,

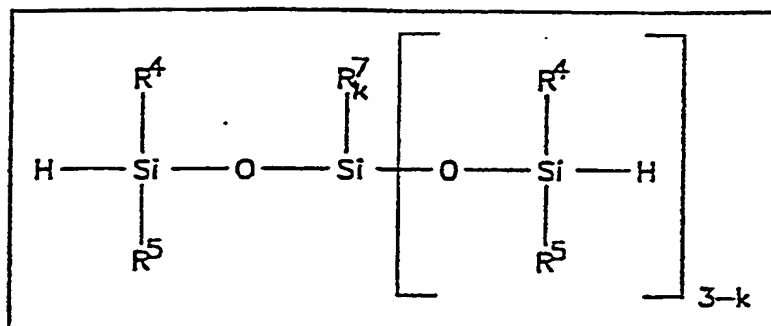
g = 0—8,

h = 0—4 und

R⁴ bis R¹⁰, die gleich oder verschieden sein können, H, Methyl, Phenyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R⁴ bis R¹⁰ und maximal 5 dieser Reste die Bedeutung von H haben und g und h nicht gleichzeitig 0 sein können.

Die mindestens bifunktionelle SiH-Verbindung kann über die Lehre von DE-A-38 38 587 hinaus auch eine Verbindung der Formel (III) sein,

(III)

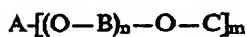


worin

 $k = 0$ oder 1 sein kann und R^4, R^5 und R^7 wie oben definiert sind.

Die Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung ist vorzugsweise eine Allylether-, Vinylether-, Allylester- oder Vinylester-Kohlenwasserstoffverbindung.

Bevorzugt weisen die SiH-Verbindungen die Formel



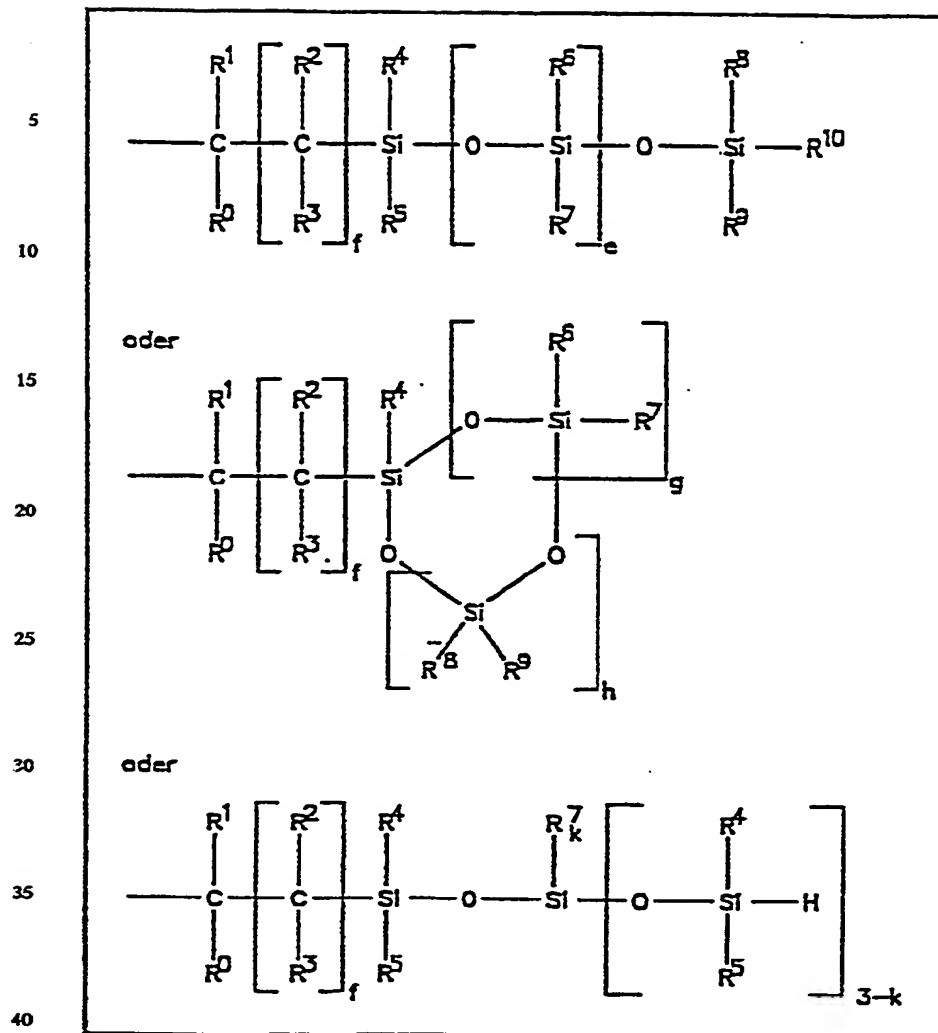
auf, in welcher

A einen geradkettigen oder verzweigten 2–6-wertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6–30 C-Atomen, enthaltend mindestens einen aromatisch ungesättigten oder cycloaliphatischen Ring,

B einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2–6 C-Atomen,

 $m = 2-6$, $n = 0-25$ und

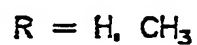
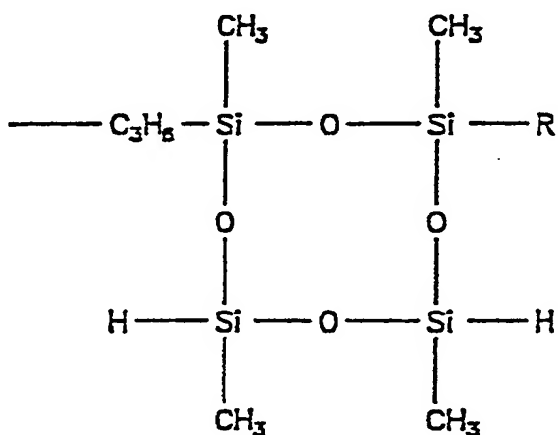
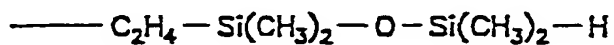
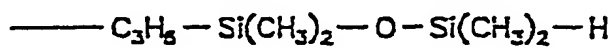
C die Reste



bedeuten,

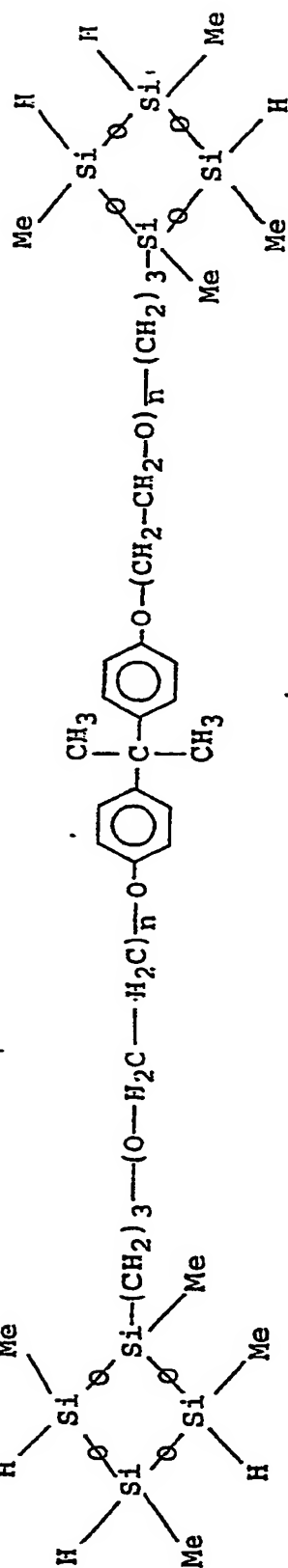
wobei R^0-R^3 , die gleich oder verschieden sein können, H, Methyl oder Ethyl und $f = 1$ oder 2 bedeuten, und e, g, h und k, sowie R^4-R^{10} die obige Bedeutung haben.

In der obigen Formel für die SiH-Verbindung ist der Rest A vorzugsweise ein zweiwertiger 1,4-Phenyl-, 2,7-Naphthyl-, 4,4-Isopropylidendiphenyl-, 4,4'-Biphenyl-, Phthaloyl-, Terephthaloyl- oder Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decan-3,8-dimethylenrest. Rest B ist vorzugsweise ein Ethylen- oder ein Propylenrest, in ist vorzugsweise 2-4, besonders bevorzugt 2, n ist vorzugsweise 0-10, besonders bevorzugt 0-3. In Rest C sind die Reste R^0-R^3 vorzugsweise H oder Methyl, besonders bevorzugt H, und die Reste gleich. f ist vorzugsweise 2, R^4 und R^5 sind vorzugsweise Methyl. R^6 ist vorzugsweise H, R^7 und R^9 sind vorzugsweise Methyl, R^8 ist vorzugsweise H oder Methyl. R^{10} ist vorzugsweise H oder Me. e ist vorzugsweise 0-5, bevorzugt 1-3. g ist vorzugsweise 1-4 und h ist vorzugsweise 1-2. k ist bevorzugt 0. Besonders bevorzugt bedeuten die Reste C die folgenden Formeln:

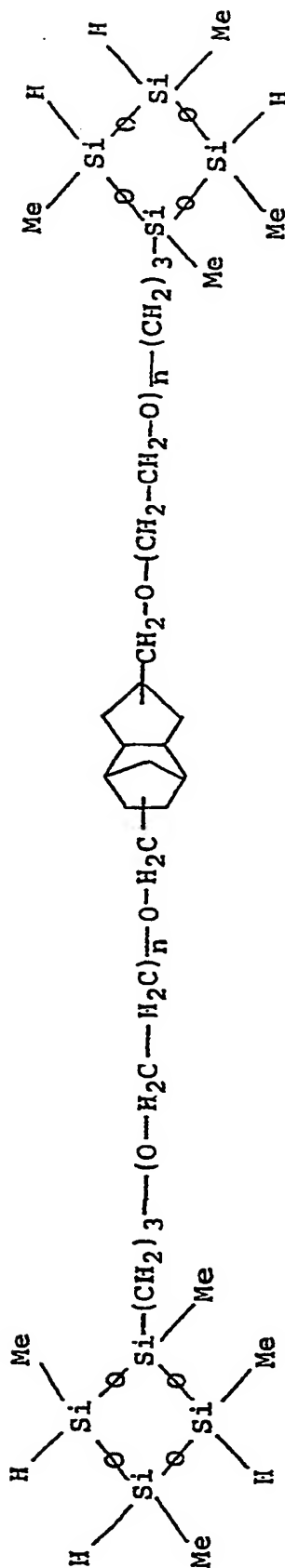


Besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln:
(n = 0, 1, 2 oder 3)

I.

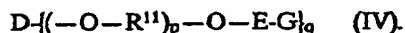


II.



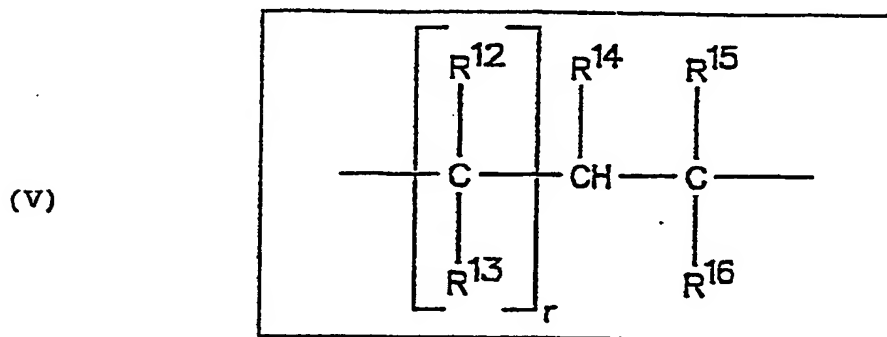
Die siloxansubstituierten aromatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen können nach üblichen Methoden oder auch analog der DE-A-37 41 575 oder analog der DE-A-38 38 587 hergestellt werden. Zweckmäßigerweise erfolgt die Herstellung durch Umsetzung einer di- oder polyallyl- bzw. -vinylaromatischen Verbindung mit einem Polyorganosiloxan, welches mindestens 2 SiH-Gruppen enthält, unter Verwendung eines Platinkatalysators in ein m Molverhältnis von mindestens 2 SiH-Gruppen auf eine Allyl- bzw. Vinylgruppe. Geeignete Ausgangssubstanzen sind beispielsweise die Diallylether des Bisphenol A, des ethoxylierten Bisphenol A und des Bishydroxymethyl-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decans sowie auch die Dialylester der Phthal- und Terephthalsäure. Der eingesetzte Katalysator muß zur Herstellung lagerstabiler Pasten entfernt werden, was geeigneterweise durch Adsorption an Kieselgel, Kieselgur oder ähnlichem geschehen kann.

Geeignet als Komponente (b) sind ferner die in der DE-A-37 41 575 bzw. DE-A-40 19 249 hinsichtlich ihrer Struktur und Herstellung beschriebenen unverzweigten oder verzweigten Siloxan-substituierten Polyether mit endständigen Polyorganosiloxanresten und mindestens zwei SiH-Gruppen im Molekül, die die folgende allgemeine Formel aufweisen:



Hierbei bedeutet D einen zwei- bis sechswertigen, vorzugsweise zwei- oder dreiwertigen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, R¹¹ einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß dann, wenn p die Zahl 2 oder eine größere Zahl bedeutet, die Reste R¹¹ gleich oder verschieden sind, p bedeutete eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 10, q eine ganze Zahl von 2 bis 6, bevorzugt 2 oder 3. Die aus den Einheiten —O—R¹¹— zusammengesetzte Kette kann ein statistisches Polymer oder ein Blockcopolymer sein.

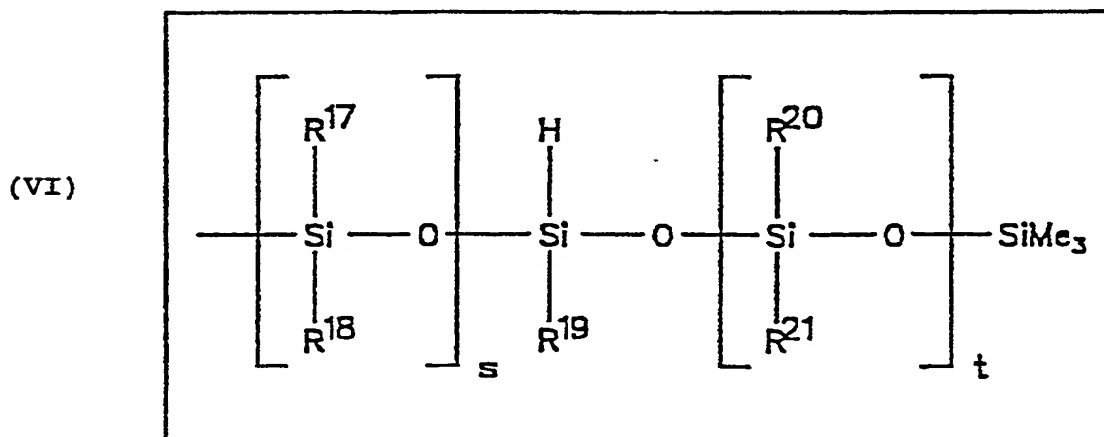
In der allgemeinen Formel (IV) sind die Reste E gleiche oder verschiedene Alkylreste der Formel (V)



worin R¹² bis R¹⁶ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Wenn in der letztgenannten Formel die Reste R¹² bis R¹⁶ Alkylreste darstellen, enthalten sie vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

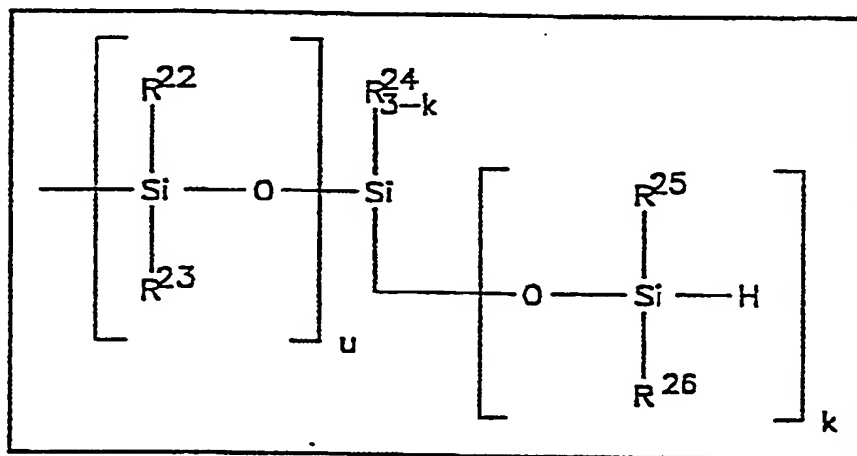
Die Reste G sind gleiche oder verschiedene Siloxanreste der folgenden allgemeinen Formeln (VI) bis (VIII)



worin s und t jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe s + t einen Wert von 1 bis 8 bildet, t, R¹⁷ bis R²⁰ jeweils eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellen, mit der Maßgabe, daß R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind, wenn s den Wert 2 oder einen höheren Wert annimmt, und daß die Reste R²⁰

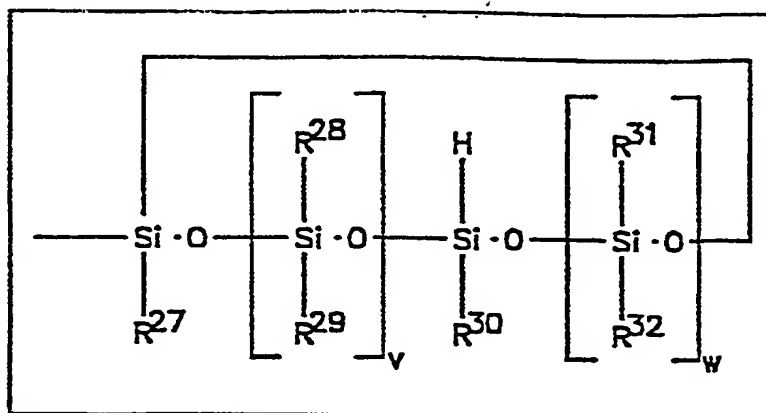
gleich oder verschieden sind, wenn t den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, sowie R^{21} ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellt, mit der Maßgabe, daß die Reste R^{21} gleich oder verschieden sind, wenn t den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, und Me eine Methylgruppe bedeutet,

(VII)



worin u eine ganze Zahl von 0 bis 8 und k eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe aus u + k einen Wert von 1 bis 9 annimmt, und R^{22} bis R^{26} jeweils eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellen, mit der Maßgabe, daß R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sind, wenn u den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, und daß R^{25} und R^{26} gleich oder verschieden sind, wenn k den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, und

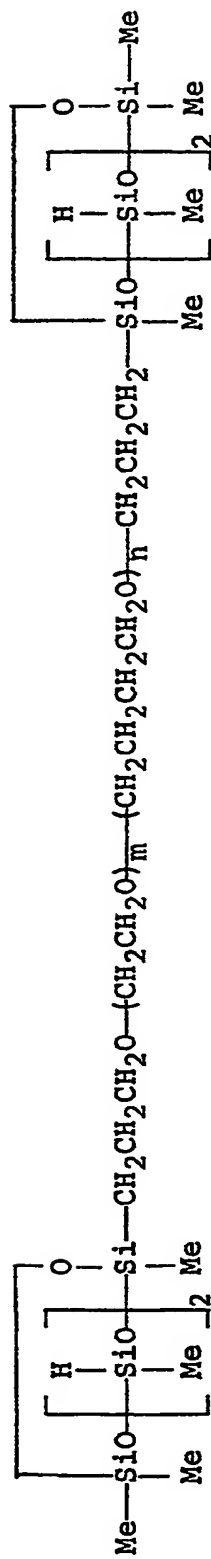
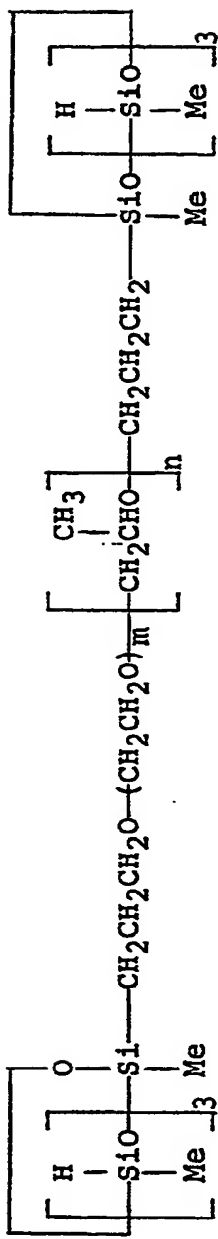
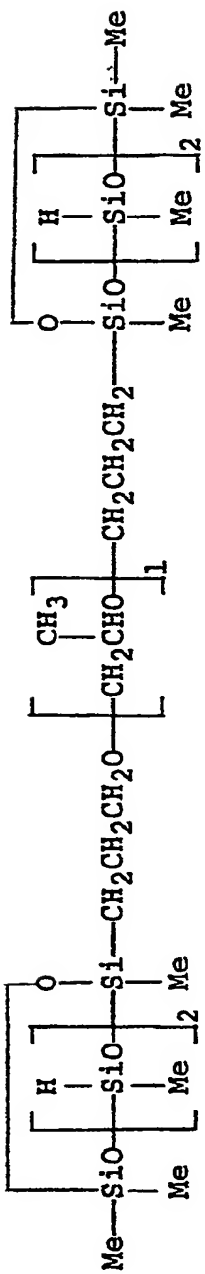
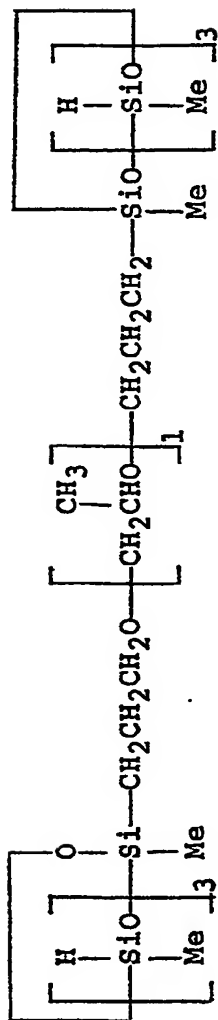
(VIII)



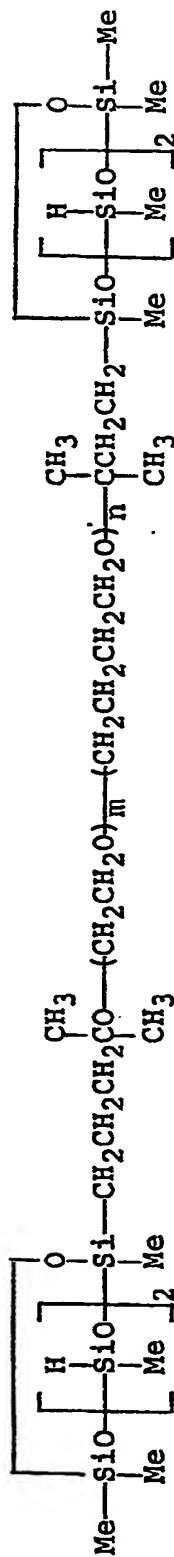
worin v und w jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe aus v + w einen Wert von 1 bis 4 annimmt, R^{27} bis R^{31} jeweils eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellen, mit der Maßgabe, daß R^{28} und R^{29} gleich oder verschieden sind, wenn v den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, die Reste R^{31} gleich oder verschieden sind, wenn w den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt, sowie R^{32} ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Phenylgruppe bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Reste R^{32} gleich oder verschieden sind, wenn w den Wert 2 oder einen größeren Wert annimmt.

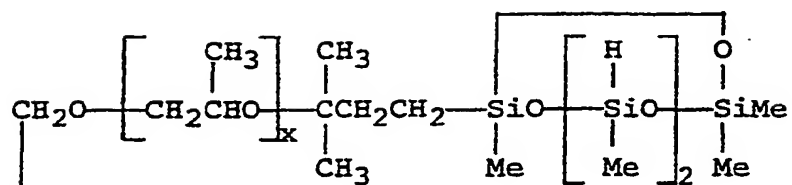
Das Molekulargewicht des SiH-gruppenhaltigen Polyethers liegt bevorzugt in dem Bereich zwischen 400 und 25000.

Typische Beispiele für SiH-gruppenhaltige Polyether sind nachfolgend angegeben:

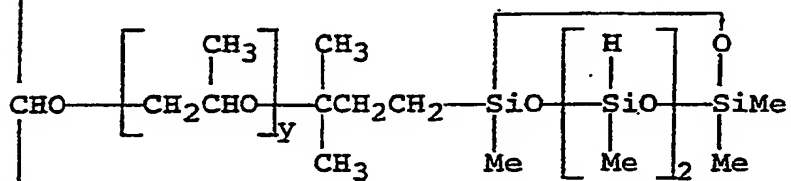


5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

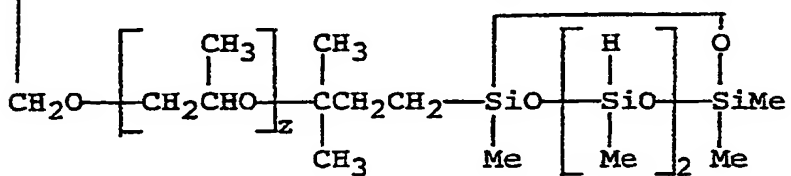




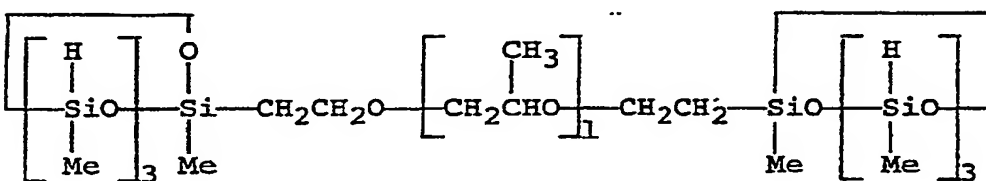
5



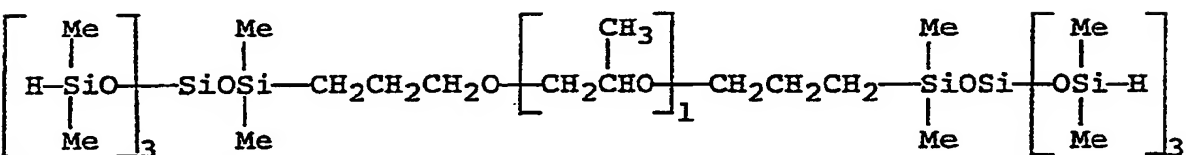
10



15



25



35

40

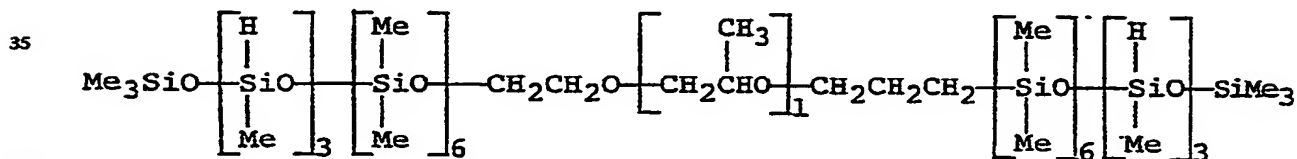
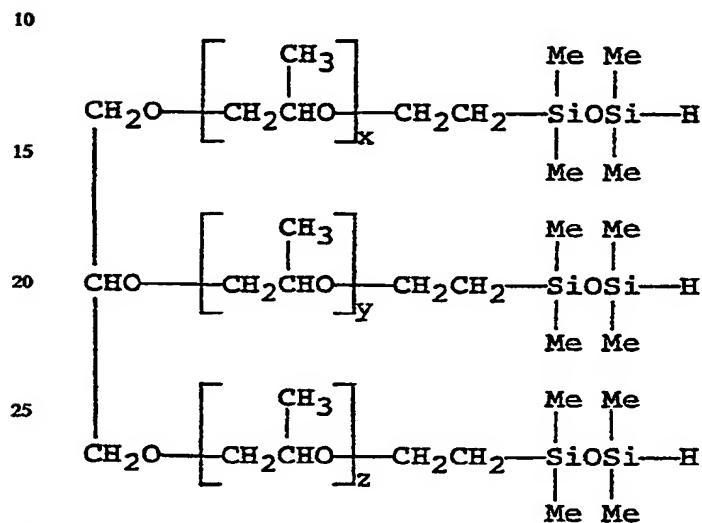
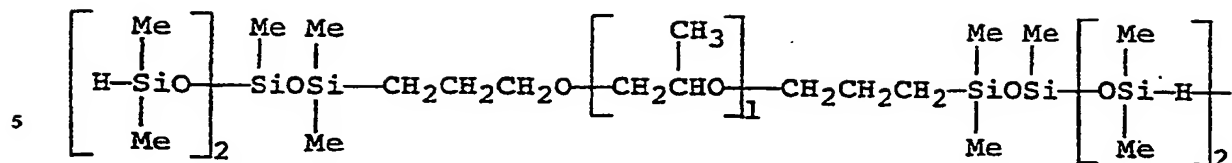
45

50

55

60

65

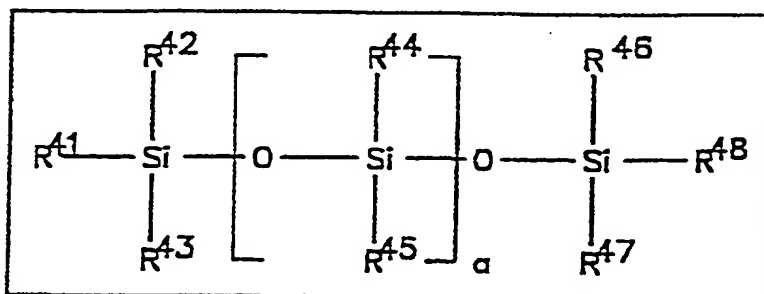


In den vorgenannten Formeln bedeuten 1 einen Wert von 30 bis 60 sowie m, n, x, y und z jeweils eine ganze Zahl von mindestens 1, mit der Maßgabe, daß die Summe aus m + n einen Wert von 3 bis 60 und die Summe aus x + y + z einen Wert von 3 bis 90 annimmt, und Ph stellt eine Phenylgruppe dar.

Die Herstellung der SiH-Komponenten ist in der DE-A-40 19 249 und in der DE-A-37 41 575 beschrieben, deren Offenbarung hier insoweit mitumfaßt sein soll.

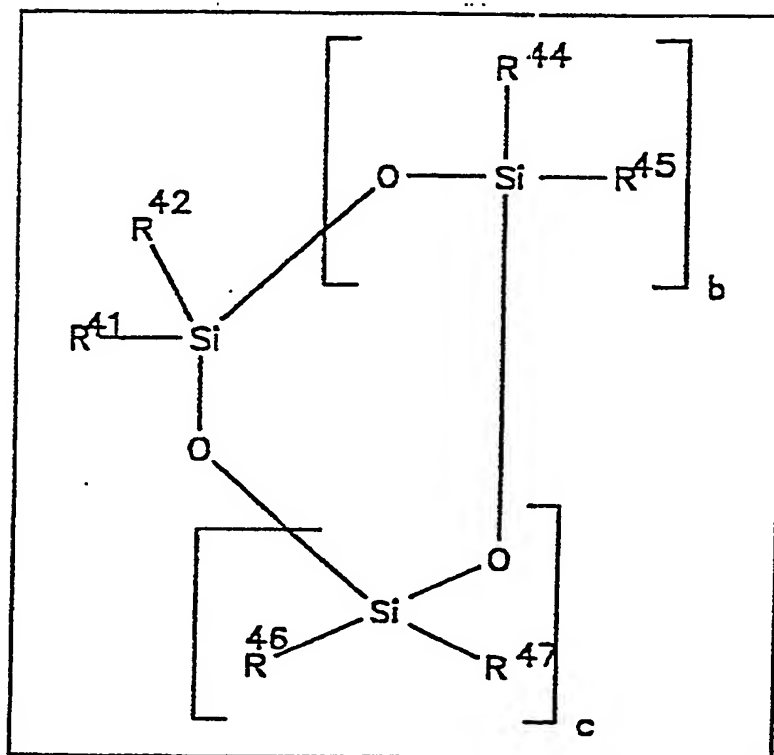
Desweiteren sind als Komponente (b) SiH-Komponenten geeignet, die in der DE-A-195 25 468 beschrieben sind, deren Offenbarung hier mitumfaßt sein soll, und die erhältlich sind durch Umsetzung einer mindestens difunktionellen Acrylat- oder Methacrylat-Verbindung mit mindestens einem Mol pro Acrylat- oder Methacrylatgruppe einer mindestens difunktionellen SiH-Verbindung der Formeln

(X)



oder

(XI)



in welchen

a = 0 bis 8,

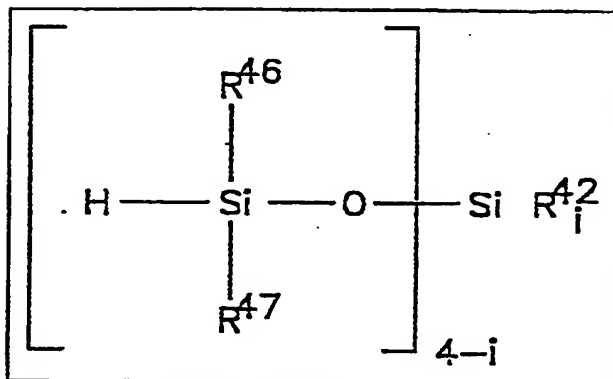
b = 0 bis 8,

c = 0 bis 4 und

R⁴¹ bis R⁴⁸, die gleich oder verschieden sein können, H, oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R⁴¹ bis R⁴⁸ und maximal sechs dieser Reste die Bedeutung von H haben, und b und c nicht gleichzeitig 0 sein können,

oder

(XII)

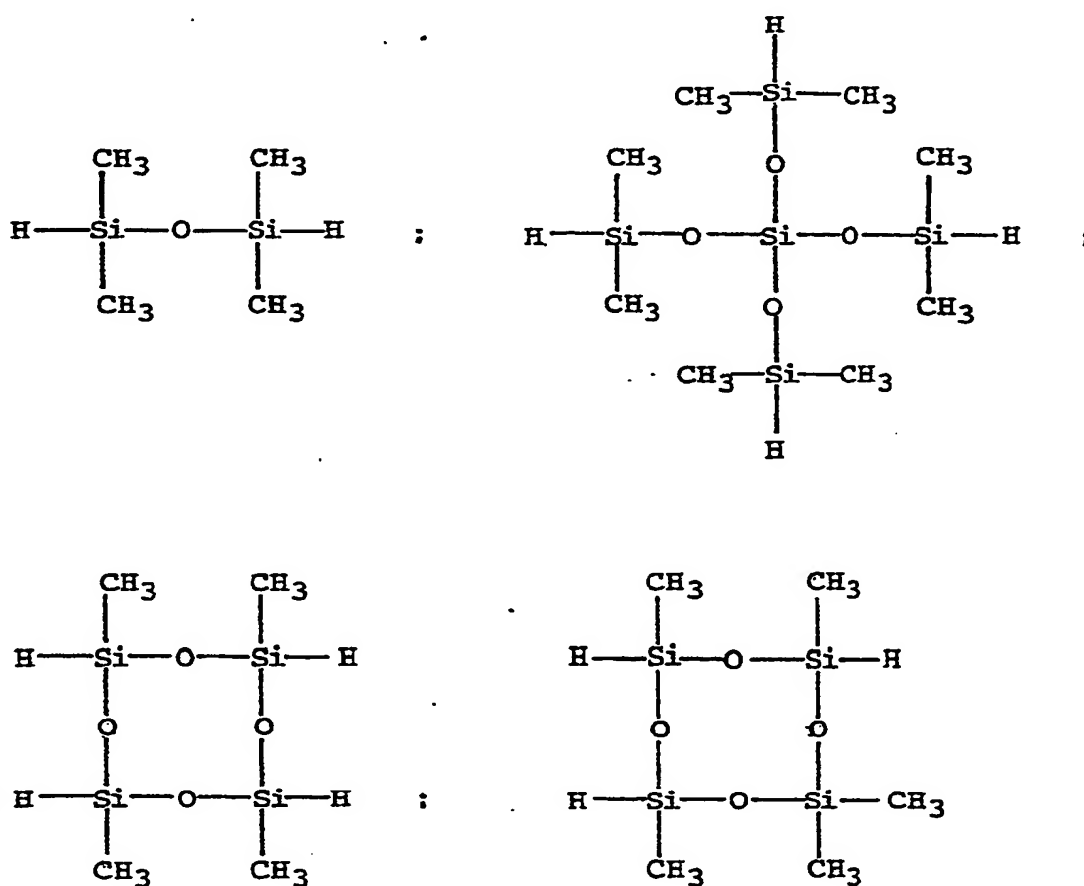


in welchen

 $i = 0$ oder 1 und

di Reste R^{42} , R^{46} und R^{47} , die gleich oder verschieden sein können, H oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten.

In den obigen Formeln für die SiH-Verbindungen sind die Reste R^{41} vorzugsweise H, R^{42} und R^{43} sind vorzugsweise Methyl, R^{44} ist vorzugsweise H, R^{45} , R^{46} und R^{47} sind vorzugsweise Methyl, R^{48} ist vorzugsweise H oder Me. a ist vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3. b ist vorzugsweise 1 bis 4, und c ist vorzugsweise 0 bis 2. i ist vorzugsweise 0. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln:



Als di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylat-Verbindungen zur Herstellung der SiH-Komponente (b) eignen sich die Acrylsäure- und Methacrylsäureester zwei- oder mehrwertiger Alkohole wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Butan-

dioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

Geeignet sind auch die (Meth)acrylate oligomerer oder polymerer mindestens difunktioneller Alkohole, z. B. Polypropylenglykol-, Polybutylenglykol- oder Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, oder die (Meth)acrylsäureester eines copolymeren Alkohols aus Propylen- und Ethylenoxid-Einheiten oder aus Butylen- und Ethylenoxid-Einheiten.

Geeignet sind auch di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate mit Esterverknüpfungen, wie z. B. das Umsetzungsprodukt von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat mit Phthal- oder Terephthalsäure, oder Polycaprolactone mit (Meth)acrylat-Endgruppen. Geeignet sind ferner die (Meth)acrylsäureester von Diolen oder Polyolen auf der Basis von Polycarbonaten.

Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bisphenol-A-diethyl(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropyl(meth)acrylat sowie Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat. Weiterhin geeignet sind die mit Alkoxid-Einheiten verlängerten Derivate der genannten Bisphenol-A-Typen, wie z. B. die Diacryl- bzw. Dimethacrylsäureester von Bishydroxypolyalkoxybisphenol-A-Derivaten. Geeignet sind weiterhin die in der DE-B-28 16 323 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bishydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-decans, das mit Ethylenoxid oder Propylenoxid verlängert sein kann.

Desweiteren sind auch di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylsäureamide geeignet, wie z. B. N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, N,N'-Ethylen-bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid, N,N'-Isovalerylid-bis(meth)acrylamid, 1,1',5,5'-Tetra(meth)acrylamido-n-pentan sowie die di- oder polyfunktionellen (Meth)acrylamide von mindestens difunktionellen sekundären Aminen wie z. B. 1,3-Di-(4-piperidyl)propan.

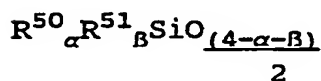
Verwendet werden können auch Urethan(meth)acrylate, wie z. B. die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie sie z. B. in der DE-A-23 12 559 beschrieben werden. Es können auch Gemische aus geeigneten Monomeren bzw. daraus hergestellte ungesättigte Polymere verwendet werden.

Die siloxansubstituierten Verbindungen können nach üblichen Methoden oder auch analog der DE-A-37 41 575 hergestellt werden. Zweckmäßigerweise erfolgt die Herstellung durch Umsetzung einer di- oder polyfunktionellen Acrylat- oder Methacrylatverbindung mit einem Polyorganosiloxan, welches mindestens zwei SiH-Gruppen enthält, unter Verwendung eines Platinkatalysators in einem Mol-Verhältnis von mindestens zwei SiH-Gruppen auf eine (Meth)acrylatgruppe. Da ein nach der Hydrosilylierung verbleibender Gehalt an Platin die SiH-Komponente zersetzt, muß Rest-Platin aus dem Produkt entfernt werden, um ausreichende Lagerstabilität zu erreichen. Hierfür sind prinzipiell die gleichen Methoden anwendbar, wie sie in der DE-A-37 41 575, Seite 17, Zeilen 20 bis 35 beschrieben sind, z. B. Adsorption an Kieselgur oder ähnlichem.

Zur Unterdrückung einer Polymerisation des (Meth)acrylats während der Hydrosilylierung können übliche Polymerisationsinhibitoren, z. B. 2,6-Di-butyl-4-methylphenol oder p-Methoxyphenol zugesetzt werden.

Als Katalysator (c) können alle Katalysatoren, die die Hydrosilylierung einleiten, verwendet werden. Geeignet ist beispielsweise fein verteiltes Platin, Chloroplatinsäure oder Platinkomplexe. Es eignen sich ferner auch alle anderen Verbindungen, die zur Herstellung additionsvernetzender Silikone bekannt sind. Katalysatoren aus fein verteiltem Platin sind beispielsweise in der US-A-2 970 150 beschrieben und werden vorzugsweise in sehr fein verteilter Form verwendet. Chloroplatinsäurekatalysatoren sind in der US-A-2 823 218 beschrieben und werden bevorzugt in einer Lösung in einem Alkohol, Keton, Ether oder Kohlenwasserstoff eingesetzt. Geeignete Platinkomplexe sind Platin/Olefin-Komplexe, wie sie in den US-A-3 159 601 und 3 159 662 beschrieben sind. Bevorzugte Platinkomplexe sind Platin/Vinylsiloxan-Komplexe, insbesondere Platin/Divinyltetramethyldisiloxan-Komplexe, wie z. B. das Umsetzungsprodukt von Platinhalogeniden, wie z. B. Chloroplatinsäure mit einem vinylgruppenhaltigen Polysiloxan oder Tetramethyldisiloxan, wie sie in der US-A-3 775 452 oder US-A-3 814 780 beschrieben sind.

Als Komponente (e) können lineare oder verzweigte Organopolysiloxane eingesetzt werden, die mindestens zwei an Siliciumatome gebundene Alkenylgruppen/Molekül enthalten. Die Einheiten des Organopolysiloxans können durch die folgende Formel dargestellt werden:

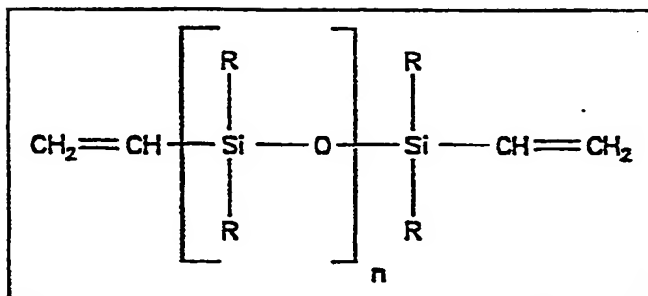


w in R⁵⁰ eine Alkenylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵¹ eine einbindige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und die Buchstaben α und β für positive Zahlen stehen, die die Bedingung $0 \leq \alpha < 4$, $0 \leq \beta < 4$ und $0 \leq \alpha + \beta < 4$ erfüllen, so daß das Organopolysiloxan mindestens zwei Alkenylgruppen aufweist.

Beispiele für R⁵⁰ sind Vinyl-, Allyl-, Methylvinyl-, Propinyl-, Butinyl-, Pentenyl- und Hexenylgruppen, ebenso auch cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclopropenyl-, Cyclobutenyl-, Cyclopentenyl- und Cyclohexenylgruppen.

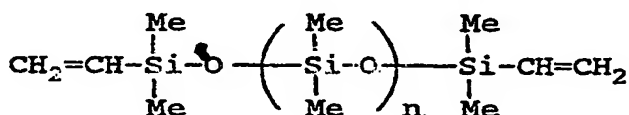
Die Kohlenwasserstoffgruppe R⁵¹ beinhaltet Alkylgruppen n, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, oder Arylgruppen, wie z. B. Phenyl-, Alkylgruppen, wie z. B. Benzyl-, und Cycloalkylgruppen, wie z. B. Cyclohexyl. Die Gruppen R⁵¹ können substituiert sein, vorausgesetzt daß die Substitution die Härtebarkeit der Mischung nicht beeinträchtigt. Beispielsweise können die Alkylgruppen Halogensubstituenten aufweisen, wie z. B. Trifluorpropyl.

Bevorzugt sind als Komponente (e) Diorganopolysiloxane mit terminalen Triorganosiloxygruppen, von denen mindestens eine der drei organischen Gruppen eine Vinylgruppe ist. Bevorzugte Diorganosiloxane dieser Struktur werden durch folgende Formel wiedergegeben:



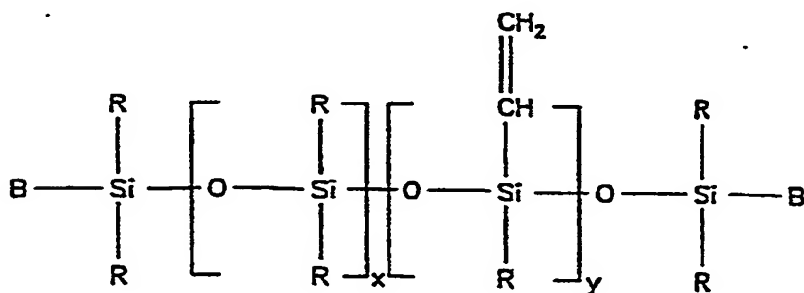
in der R eine unsubstituierte oder substituierte monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen repräsentiert, die bevorzugt frei von aliphatischen Mehrfachbindungen ist und n eine ganze Zahl darstellt. Die Reste R können gleich oder verschieden sein. Mindestens 50% bis hin zu 100% der Reste R sind bevorzugt Methylgruppen, und Beispiele für andere Gruppen R sind Ethyl-, Phenyl-, Vinyl- und 3,3,3-Trifluorpropylgruppen. Der Wert von n soll so liegen, daß das Polymere bei 25°C eine Viskosität zwischen 100—300 000 mPa·s aufweist, bevorzugt zwischen 500 und 100 000 mPa·s. Derartige Moleküle sind in der US-A-4 035 453 beschrieben, deren Offenbarung hier insoweit mitumfaßt sein soll. Die Herstellung der Komponenten (d) erfolgt nach üblichen Verfahren, die z. B. in W. Noll Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage 1964, Seiten 162—206 oder J. Burghardt, Chemie und Technologie der Polysiloxane in "Silikone, Chemie und Technologie", Vulkanverlag, Essen, 1989, Seiten 23—37 dargestellt sind.

Besonders bevorzugt sind α,ω -dimethylvinylsiloxy-terminierte Polydimethylsiloxane folgender Struktur mit einer Viskosität von 100 bis 300 000 mPa·s, bevorzugt 500 bis 100 000 mPa·s:



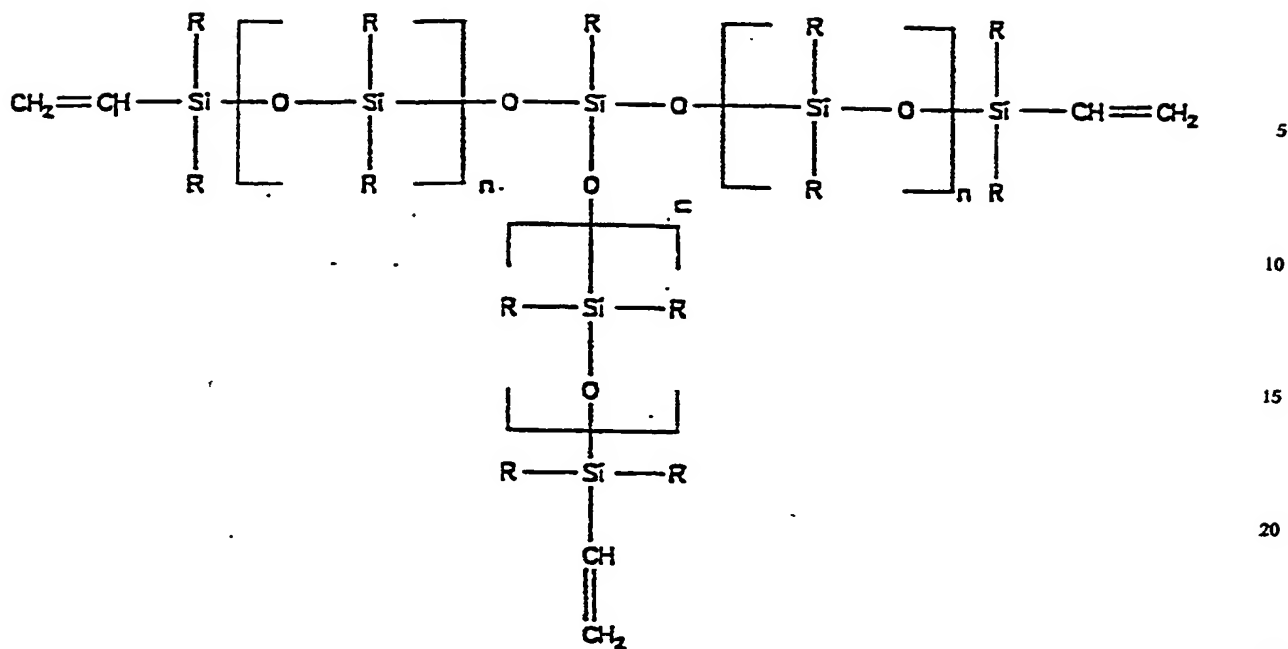
Besonders bevorzugt sind auch α,ω -dimethylvinylsiloxy-terminierte Dimethylsiloxan/Methylphenylsiloxan-Copolymere und α,ω -dimethylvinylsiloxy-terminierte Dimethylsiloxan/Diphenylsiloxan-Copolymere, sowie α,ω -vinylphenylmethylsiloxy-terminierte Polydimethylsiloxane, für deren Viskosität in Bezug auf den Index n das oben Gesagte zutrifft.

Bevorzugt sind auch Polysiloxane folgender Struktur, in denen die Reste R gleich oder verschieden sein können und wie oben definiert sind:



mit der Maßgabe, daß B gleich R oder Vinyl sein kann, und $0 < y/(x+y) < 0,3$ ist. Für B gleich Vinyl bedeutet y eine ganze Zahl mit einem Wert größer oder gleich 1. Für B gleich R bedeutet y eine ganze Zahl größer oder gleich 3. Die Summe aus x + y soll so beschaffen sein, daß die Viskosität bei 25°C zwischen 100 und 300 000 mPa·s liegt, bevorzugt zwischen 500 und 100 000 mPa·s. Besonders bevorzugt ist R gleich Methyl und B gleich Methyl und $0 < y/(x+y) < 0,1$.

Geeignet sind auch vinylterminierte Polysiloxane mit folgender T-förmiger Struktur:



in der die Reste R wie oben definiert sind. Bevorzugte Reste R sowie bevorzugte Viskositätsbereiche sind wie oben definiert. Besonders bevorzugt ist der Rest R gleich Methyl. n kann gleich oder verschieden sein und hat die obige Bedeutung.

Es können auch Gemische verschiedener Komponenten (e) verwendet werden.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Abformmassen erfolgt durch eine Additionsreaktion, bei der SiH-Gruppen mit ungesättigten Gruppen der Polyetherkomponente und der Polyorganosiloxankomponente reagieren. Das Molverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a) ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß die Menge der SiH-Gruppen in Komponente (b) 0,5–10 Mol pro 1 Mol der Alkenylreste aus Komponente (a) beträgt. Bevorzugt beträgt die Menge der SiH-Gruppen 0,8–5 Mol, besonders bevorzugt 0,9–3 Mol pro 1 Mol der Alkenylreste von (a).

Die Menge der Komponente (e) ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß der Anteil der Komponente (e) 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 20 oder 0,1 bis 15 Gew.-% bzw. 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (a) bis (e), beträgt. Das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile von Komponenten (a) + (b) zum Gewichtsanteil von Komponente (e) beträgt zweckmäßigerweise mindestens 1 : 1, bevorzugt mindestens 2 : 1, besonders bevorzugt mindestens 3 : 1 oder mindestens 5 : 1. Dadurch bleibt die Hydrophilie der Gesamtmischung, die durch die Polyetheranteile eingebracht wird, gewährleistet.

Die eingesetzte Menge an Platinkatalysator (c) beträgt vorzugsweise 0,1 ppm–5000 ppm, insbesondere 0,1–1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), (b) + (e).

Die gegebenenfalls vorhandenen üblichen Zusatzstoffe sind in einer Gesamtmenge von maximal 80 Gew.-%, vorzugsweise maximal 70 Gew.-% und insbesondere maximal 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Abformmaterials, vorhanden.

Zum Einstellen der Verarbeitungsbedingungen, insbesondere der Fließfähigkeit und Härte der fertigen Abformung, enthält das Abformmaterial gegebenenfalls als Komponente (d) übliche anorganische und/oder organische Füllstoffe. Geeignete anorganische Füllstoffe sind z. B. pyrogenes Siliciumdioxid, Kieselgur, Kieselgel, Quarzpulver, gemahlene Glasfasern, Titandioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat und Glimmer. Die Kornverteilung der eingesetzten Füllstoffe wird vorzugsweise so gewählt, daß keinerlei Füllstoffe mit Korngrößen > 50 µm enthalten sind; vorzugsweise beträgt die maximale Korngröße 25 µm, besonders bevorzugt 5 µm. Je nach Einsatzzweck beträgt die Menge an Füllstoffen 0–80 Gew.-%, vorzugsweise 5–50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Abformmaterials.

Die Füllstoffe können beschichtet sein. Vorteilhaft sind silanbeschichtete Füllstoffe. Als Silane eignen sich die bekanntlich zur Beschichtung von Füllstoffen eingesetzten Silane. Besonders geeignet sind z. B. Hexamethyldisilazan und Divinyltetramethyldisilazan. Eine Hydrophobierung der Füllstoffe kann durch Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen vorgenommen werden. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Gemisch Zusatzstoffe wie Weichmacher, Pigmente, Antioxidationsmittel, Trennmittel und ähnliches enthalten.

Als Weichmacher geeignet sind Verbindungen wie Tributylcitrat, Dibenzyltoluol, Polyethylenoxide sowie die Copolymeren aus Ethylen und Propylenoxid. Die Härte des erhaltenen Vulkanisationsproduktes kann auch durch Zugabe einer geeigneten Menge eines Silikonöls bzw. eines oligomeren oder polymeren Ethers mit einer Alkenylgruppe, wie z. B. einer Vinyl- oder Allylgruppe, an dem einen Ende oder eines Silikonöls mit nicht funktionellen Gruppen, wie z. B. Trimethylsiloxyl-endgestoppte Polydimethylsiloxane, herabgesetzt werden. Die

Menge an Weichmacher beträgt vorzugsweise 0–40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0–20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse. Zur Regulierung der Hydrophilie der erfindungsgemäßen Massen kann gegebenenfalls ein Hydrophilisierungsmittel zugesetzt werden. Geeignet Hydrophilisierungsmittel sind beispielsweise die in der DE-A-43 06 997 beschriebenen hydrophilen Silikonöle, fluorierter Kohlenwasserstoffverbindungen, ethoxylier-
 5 ten Alkoholderivate, ethoxylierten Alkylphenole, ethoxylierten Amine sowie Blockcopolymere des Propylenoxids und Ethylenoxids. Weiterhin geeignet sind Polyethercarbosilane, die in der DE-A-44 33 139.8 beschrieben sind.

Da die Zahl der SiH-Gruppen zur Gewährleistung einer schnellen Abbindung im Verhältnis zur Menge an ungesättigten Resten im härtbaren Abformmaterial relativ groß ist, kann als Nebenprodukt bei der Abbindung
 10 Wasserstoffgas frei werden. Um dadurch nicht die Dimensionsstabilität zu beeinflussen, wird vorzugsweise ein Absorber für Wasserstoffgas eingesetzt. Geeignet sind Metallpulver aus Palladium, Platin, Nickel, Magnesium oder Zink; besonders geeignet sind mit solchen Metallen versehene Trägermaterialien, beispielsweise mit Palladium beschichtetes Kieselgel oder mit Palladium beschichtetes Calciumcarbonat.

In den nachfolgenden Beispielen und Versuchsbeispielen wurde eine SiH-Komponente verwendet, die gemäß
 15 der Lehre der DE-A-38 38 587 wie folgt hergestellt wurde:

Zu 7,92 g Bisallyloxyethylether von Bisphenol A (20 mMol) werden 7 mg Hexachloroplatinsäure hinzugefügt und der Ansatz 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der größte Teil der Hexachloroplatinsäure gelöst hat. Anschließend werden 9,6 g Tetramethylcyclotetrasiloxan (40 mMol) bei Raumtemperatur langsam hinzuge-
 20 tropft. Dabei erwärmt sich die Mischung innerhalb von 20 min auf eine Temperatur von 55°C. Es wird so lange weitergerührt, bis sich die Mischung wieder auf eine Temperatur von 30°C abgekühlt hat, und dann wird weiter 2 h gerührt. Anschließend wird über Kieselgur von wenig schwarzem Niederschlag abgesaugt und 10 g einer SiH-Verbindung erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum der Substanz wies keine Allylgruppen mehr auf.

Beispiel 1

Durch Verkneten von 5,1 Gew.-Teilen einer der oben beschriebenen SiH-Komponente, 63,6 Gew.-Teilen eines Diallylethers eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000, 6,5 Gew.-Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure und 24,8 Gew.-Teilen eines silanisierten Quarzpulvers wurde eine standfeste
 25 Basispaste erhalten.

In einem Knetter wurden 67,8 Gew.-Teile eines α,ω -vinyltrimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa·s mit 0,6 Gew.-Teilen eines Platinkatalysators, bestehend aus Platin-Tetramethyl-
 30 divinyldi-siloxan-Komplex, vermischt. Durch Hinzufügen von 6,4 Gew.-Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure, 24,8 Gew.-Teilen silanisierten Quarzpulvers und 0,4 Gew.-Teilen eines Wasserstoffabsorbers wurde eine standfeste Katalysatorpaste erhalten.

Basis- und Katalysatorpaste wurden einem Einlagerungs-Streß-Test unterworfen, indem sie jeweils bei 23°C, 36°C und 50°C gelagert wurden. Nach bestimmten Zeiträumen (siehe Tabelle 1) wurden jeweils Proben entnommen und im Gewichtsverhältnis von 5 Teilen Basispaste zu einem Teil Katalysatorpaste zur Abbindung
 35 gebracht, wobei sich jeweils ein elastischer Gummi ergab. Die Verarbeitungszeit gibt dabei den Zeitpunkt des Einsetzens der Vulkanisation wieder.

Tabelle 1

Streßtest von Basis- und Katalysatorpaste

Lagerzeit	Lagertemperatur	Verarbeitungszeit
Start		4 min 00 sec
1 Monat	23°C	4 min 00 sec
	36°C	4 min 00 sec
	50°C	4 min 00 sec
3 Monate	23°C	3 min 45 sec
	36°C	4 min 00 sec
	50°C	4 min 00 sec

Vergleichsbeispiel 1

Analog zu obigem Herstellungsverfahren wurde eine Basispaste gefertigt durch Verkneten von 8,2 Gew.-Teilen der oben beschriebenen SiH-Komponente, 46,5 Gew.-Teilen eines Diallylethers von Polypropylenglykol-4000, 9,4 Gew.-Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure und 35,8 Gew.-Teilen eines silanisierten Quarzpulvers. Eine Katalysatorpaste wurde durch Verkneten von 54,4 Gew.-Teilen PPG-4000-Diallylether, 0,2 Gew.-Teilen Platin-Tetramethyldivinylsiloxan-Komplex, 0,15 Gew.-Teilen eines Wasserstoffabsorbers, 9,4 Gew.-Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure und 35,9 Gew.-Teilen eines silanisierten Quarzpulvers gefertigt.

Proben der beiden Pasten wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 1 miteinander vermischt und ergaben in einer raschen Vulkanisation einen elastischen Gummi. Analog zur Vorgehensweise von Beispiel 1 wurden Basis- und Katalysatorpaste bei 23°C, 36°C und 50°C eingelagert. Nach erfolgter Einlagerung ergab sich folgende Stabilitätsreihe (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2

Lagerzeit	Lagertemperatur	Verarbeitungszeit
Start		3 min 00 sec
1 Monat	23°C	2 min 30 sec
	36°C	keine Abbindung
	50°C	keine Abbindung

Bei 36°C und 50°C gelagerten Basis- und Katalysatorpasten wurden getrennt untersucht. Analog zu

obiger Herstellungsvorschrift wurde jeweils erneut eine frische Basis- und Katalysatorpaste gefertigt, bei denen nach Vermischung und nach einer Verarbeitungszeit von 3 min die Vulkanisation einsetzte. Bei der Vermischung von frischer Katalysatorpaste mit den bei 36°C und 50°C gelagerten Basispasten ergab sich eine Vulkanisation, die nach ca. 3 min Verarbeitungszeit einsetzte, was bedeutet, daß die Basispaste bei 36°C und 50°C stabil geblieben war.

Die Vermischung von frischer Basispaste mit bei 36°C bzw. 50°C gelagerter Katalysatorpaste führte zu einem Mischungsprodukt, das nicht mehr aushärtete. Dies zeigt, daß die Katalysatorpaste im Verlauf der Lagerung ihre Funktionsfähigkeit verloren hatte. Dies zeigt auch, daß die polyetherhaltige Katalysatorpaste aus dem Vergleichsbeispiel eine weitaus schlechtere Lagerstabilität aufweist als die erfindungsgemäße Katalysatorpaste aus Beispiel 1, in der kein Polyether sondern vinylterminiertes Polydimethylsiloxan als Pastengrundlage diente.

Beispiel 2

Durch Verkneten von 5,6 Gew.-Teilen einer Verbindung analog Komponente 1, 45,8 Gew.-Teilen PPG-4000-Diallylether, 4,7 Gew.-Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure, 2 Gew.-Teilen einer oberflächenaktiven Substanz, 1,7 Gew.-Teilen einer aus Farbstoff und Weichmacher bestehenden Farbpaste und 40,3 Gew.-Teilen silanisiertem Quarzpulver wurde eine Basispaste hergestellt. Eine dazu gehörige Katalysatorpaste wurde gefertigt, indem 15,2 Gew.-Teile eines trimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 50 mPa·s, 39,8 Gew.-Teilen eines α,ω -vinyltrimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa·s, 8,3 Gew.-Teile eines Platin-Vinylsiloxan-Komplekkatalysators (Platingehalt 13%), 0,07 Gew.-Teile eines Wasserstoffabsorbers, 4,6 Gew.-Teile pyrogener silanisierter Kieselsäure und 31,9 Gew.-Teile eines silanisierten Quarzpulvers miteinander verknetet wurden. Die Katalysator- und Basispaste wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 4 miteinander vermischt, wobei sich ein Vulkanisationsprodukt ergab, das wie folgt charakterisiert wurde (siehe Werte Spalte A in Tabelle 3):

Tabelle 3

	A	B
Bleibende Deformation	1,0 %	2,15 %
Elastische Verformbarkeit	10,8 %	11,0%
Reißfestigkeit	1,1 MPA	0,5 MPA
Reißdehnung	60 %	24 %
Bemerkung	elastischer, homogener Gummi	inhomogenes Produkt; einzelne Schichten voneinander ablösbar; "Blättertieg"

Vergleichsbeispiel 2

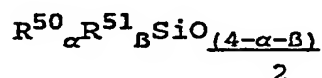
Zum Vergleich wurde eine zweite Katalysatorpaste analog zu obigem Herstellungsbeispiel gefertigt, wobei jedoch das α,ω -vinyltrimethylsiloxy-terminierte Polydimethylsiloxan durch ein trimethylsiloxy-terminiertes Dimethylsilikonöl gleicher Viskosität und gleicher Menge ersetzt wurde. Bei der Abbildung mit der Basispaste analog Beispiel 2 ergaben sich die Werte in Tabelle 3, Spalte B.

Die Werte für die Verformung unter Druck bzw. Rückstellung nach Verformung wurden gemäß ISO 4823 ermittelt. Die Werte für die Reißfestigkeit und Dehnungsfähigkeit wurden durch Zerreißtests in einer Zwick-Universalprüfmaschine 1435 ermittelt. Hierbei wurden in Anlehnung an die DIN-Norm 50125, Form B, zylindrische Prüfkörper mit einer Länge von 50 mm und einem Durchmesser von 6 mm hergestellt. Hierzu wurden Basis- und Katalysatorkomponente im definierten Mischungsverhältnis homogen angemischt, und in zwei Messing-Halbformen nach DIN 50125 (Form B) eingefüllt. Die Halbformen wurden zusammengesetzt und die Probekörper nach 10 min bei 23°C entformt. Die Probekörper wurden weitere 24 Stunden bei 23°C und 50% r.F. gelagert und anschließend zwischen Prüfbacken des Zwick-Gerätes zerrissen. Die Auswertung der Meßkurve lieferte die Werte für Dehnungsfähigkeit (Reißdehnung) bzw. Reißfestigkeit.

Die Oberflächenhärte des abgebundenen Gummis von Beispiel 2, gemessen in Shorehärte A-Einheiten in Anlehnung an DIN 53 505, beträgt 24 Stunden nach erfolgter Abbindung 44, während eine Messung der Oberflächenhärte von Vergleichsbeispiel 2 aufgrund der Inhomogenität nicht sinnvoll war. Die Werte in Tabelle 3 belegen, daß das vinyl-terminierte Polydimethylsiloxan zusammen mit dem Diallylether des Polypropylenglykols zur Verbesserung der Gummistruktur beiträgt, wohingegen das Dimethylsilikonöl (Spalte B) die Gummieigenschaften beeinträchtigt. 5

Patentansprüche

1. Additionsvernetzendes Polyether-Abformmaterial, enthaltend 10
 - (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylengruppen aufweist,
 - (b) eine SiH-Komponente,
 - (c) mindestens einen Platinkatalysator, und
 - (d) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, 15
 dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich
 - (e) ein Organopolysiloxan mit mindestens zwei Alkenylgruppen enthält.
2. Polyether-Abformmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten des Organopolysiloxans der Komponente (e) folgende Formel besitzen: 20



in der R⁵⁰ eine Alkenylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R⁵¹ eine einbindige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Buchstaben α und β für positive Zahlen stehen, die die Bedingung $0 \leq \alpha < 4$, $0 \leq \beta < 4$ und $0 \leq \alpha + \beta < 4$ erfüllen. 25

3. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan der Komponente (e) die folgenden Formeln besitzt: 30

35

40

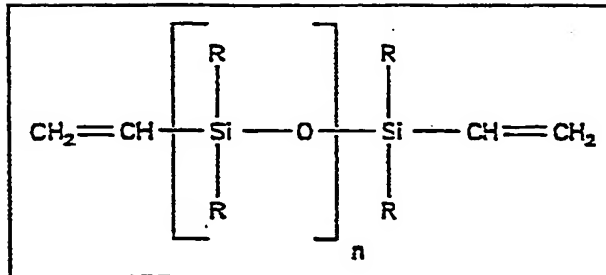
45

50

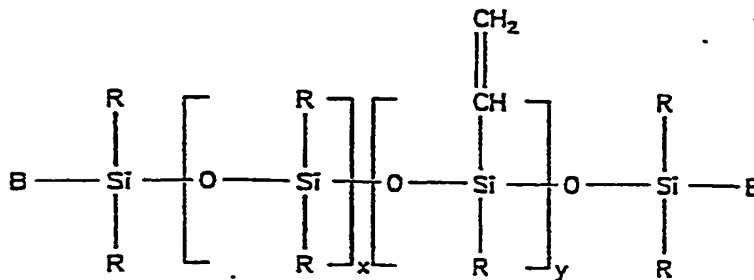
55

60

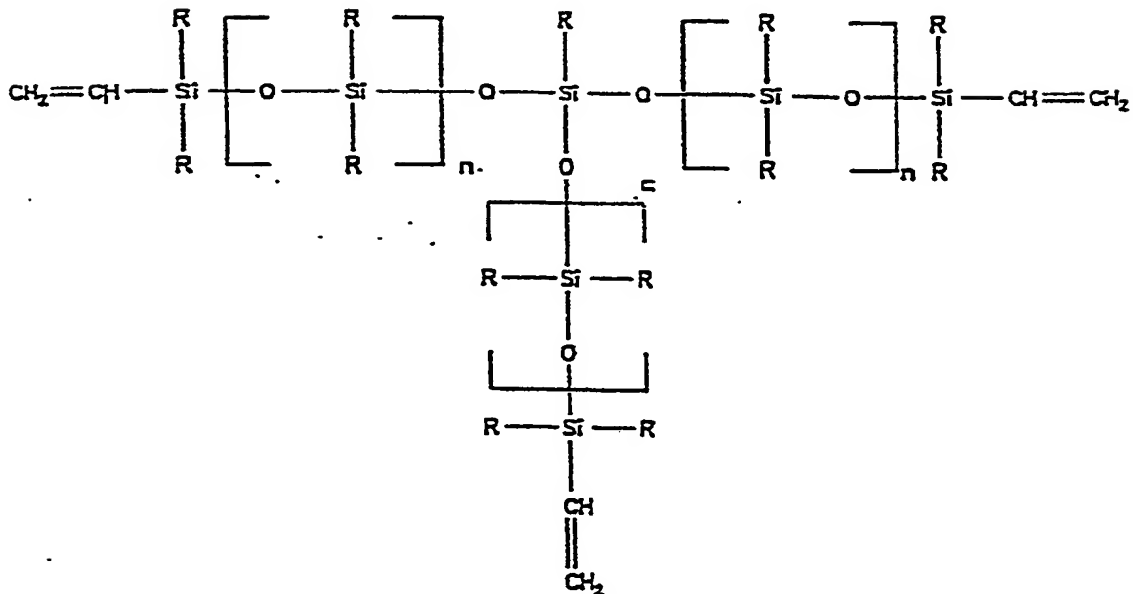
65



und/oder



und/oder



in denen R eine unsubstituierte oder substituierte monovalente Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen repräsentiert, die bevorzugt frei von aliphatischen Mehrfachbindungen ist, n eine ganze Zahl darstellt, B gleich R oder Vinyl bedeutet und $0 < y/(x+y) < 0,3$ ist, wobei y eine ganze Zahl von größer oder gleich 1 ist, wenn B Vinyl bedeutet, und y eine ganze Zahl von größer oder gleich 3 ist, wenn B R bedeutet.

4. Polyether-Abformmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50% bis 100% der Reste R Methylgruppen sind und die übrigen Reste R ausgewählt sind aus Ethyl-, Phenyl-, Vinyl- und 3,3,3-Trifluorpropylgruppen.

5. Polyether-Abformmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß n, x und y so ausgewählt

werden, daß das Polymere bei 25°C eine Viskosität von 100 bis 300 000 mPa·s, vorzugsweise 500 bis 100 000 mPa·s aufweist.

6. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a) so ausgewählt ist, daß die Menge der SiH-Gruppen in Komponente (b) 0,5–10 Mol, vorzugsweise 0,8–5 Mol und insbesondere 0,9–3 Mol pro 1 Mol der Alkenylreste der Komponente (a) beträgt. 5

7. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (e) 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 20 oder 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (a) bis (e), beträgt.

8. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 0,1–5000 ppm, vorzugsweise 0,1–1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), (b) und (e), enthalten ist. 10

9. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls vorhandenen üblichen Zusatzstoffe gemäß Komponente (d) in einer Gesamtmenge von maximal 80 Gew.-%, vorzugsweise maximal 70 Gew.-% und insbesondere maximal 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Abformmaterials, vorliegen. 15

10. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es in mindestens zweiteiliger Form vorliegt, mit der Maßgabe, daß die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt sind.

11. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in zweiteiliger Form vorliegt, wobei die Komponenten (a) und (b) zu einer Basispaste und die Komponenten (c) und (e) zu einer Katalysatorpaste vermischt sind, und wobei die gegebenenfalls vorhandene Komponente (d) entweder in der Basispaste oder in der Katalysatorpaste oder in beiden vorhanden ist. 20

12. Verwendung des additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -